

# 浦川 宏

目的別テーマ： ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維材料の解析

研究テーマ

15-5-13：天然高分子素材の高性能化・高機能化を目指した構造解析

## ABSTRACT

*$\kappa$ -carrageenan is a sulfate polysaccharides extracted from red seaweed. The aqueous solutions of  $\kappa$ -carrageenans show thermoreversible sol-gel transition in appropriate conditions. Lowering temperature and added salts are main factors contributing to the gelation. In this work the role of cations in the gelation has been investigated utilizing the large difference of gelation ability between  $K^+$  and  $Na^+$ . The sol-gel transition temperatures of  $\kappa$ -carrageenan aqueous solutions were observed by using the mixture of NaCl and KCl as added salts. The results were successfully summarized into the phase diagram of the gelation temperatures on total salt concentration and the composition.*

## 研究目的

天然高分子は単独あるいは集合体として、われわれにとって有用でかつ利用可能な機能を数多く示す。そのような機能は、構造と密接に関係することが非常に多い。分子レベルからミクロンオーダーの大きさまでの詳細な構造解析は、機能発現の学術的な理解のみに止まらず、新しい機能発現を素材に求める上で重要な鍵要因となりえる。この点を本プロジェクトでは追求していく。

## 5年間の研究内容と成果

### 研究内容

天然高分子として電解質多糖類を、その水溶液のゲル化を機能として取り上げた。電解質多糖の一種であるカラギーナンは構造中に硫酸基を保有する電解質多糖であり、ゲル化能の違いから、大きく3種類 ( $\iota$ -,  $\kappa$ -,  $\lambda$ -) に分類される。それらは、生体に無害であり、 $\kappa$ -カラギーナンの水溶液がゲル化することから食品、化粧品の増粘安定剤として広く用いられている。

$\kappa$ -カラギーナンの物理的橋かけ形成によるゲル化を支配する因子として、 $\kappa$ -カラギーナン濃度・温度・添加塩（カチオン）の種類と濃度が報告されている。その中で共存カチオンの違いによるゲル化能の差は、電解質多糖である $\kappa$ -カラギーナンとカチオンの相互作用・その相互作用による構造変化・電解質多糖が生体内で果たしている役割などを解明する上で非常に興味深い。 $\kappa$ -カラギーナン水溶液にアルカリ金属イオンを添加し、冷却してゲル化させる場合、 $K^+$ ・ $Rb^+$ ・ $Cs^+$ では容易にゲル化が起こるが、 $Li^+$ ・ $Na^+$ ではほとんどゲル化を促進しない。そこで本テーマでは、ゲル化能が高い $K^+$ と、単独ではゲル化能を示さない $Li^+$ ・ $Na^+$ について系統的に濃度を変えながら添加する方法を用い、各種カチオンのゲル化における役割を検討した。また $K^+$ ・ $Li^+$ ・ $Na^+$ 以外のカチオンについても同様の検討を行った。

$K^+$ と $Li^+$ ・ $Na^+$ について系統的に濃度を変えながら添加した0.5 wt%のSIGMA社製 $\kappa$ -カラギーナン水溶液試料を調製した。添加塩の濃度範囲は $K^+$ :0~0.09 M、 $Na^+$ :0~0.19 M、 $Li^+$ :0~0.19 Mとした。この各水溶液が冷却によってゾルからゲルへと変化した温度をゲル化点とした。ゾルかゲルの判定は、試験管倒立法によって行なった。図1は、得られた結果を、横軸に $Li^+$ 濃度、縦軸に $K^+$ 濃度をとり、各濃度組成でのゲル化点をプロットした相図である。点線はゲル化点の等温線を繋いだものである。 $K^+$ 濃度が高い範囲では $Li^+$ はゲル化に全く影響しないが、 $K^+$ 濃度が低い範囲では $Li^+$ 濃度が高くなるとゲル化点での $K^+$ 濃度が低下する。

図2は同じく $K^+$ と $Na^+$ 混合系の相図である。 $Na^+$ がおよそ0.03 M以上の範囲では、 $Na^+$ 濃度が高いほどゲル化点での $K^+$ 濃度は低下する。これに対して $Na^+$ が0.03 M以下の範囲では、 $Na^+$ 濃度が高くなるとゲル化点での $K^+$ 濃度が上昇する。以上の結果より、 $Li^+$ は $K^+$ 濃度が低い時に $\kappa$ -カラギーナンのゲル化に寄与するといえる。ただし、その促進能が低いために、 $K^+$ 濃度が高い時には、 $Li^+$ の

寄与は現れなくなる。一方、 $\text{Na}^+$ は、少量の添加時にはゲル化を抑制し、多量になると促進するといえる。また、同じ濃度の添加条件下で形成されたゲルの白濁度が $\text{Li}^+$ では低く、 $\text{Na}^+$ では高いというように、異なる事が分かった。したがって、 $\text{K}^+ \cdot \text{Li}^+ \cdot \text{Na}^+$ の添加濃度によって水溶液中の $\kappa$ -カラギーナンの構造が変化し、これがゲル化に影響を与えていることが示唆される。

また SIGMA 社製の $\kappa$ -カラギーナンを脱塩して酸型に変え、 $\text{KOH} \cdot \text{NaOH}$ で中和したものをそれぞれ K 型 $\kappa$ -カラギーナン・Na 型 $\kappa$ -カラギーナンとした。1.0 wt%の各 $\kappa$ -カラギーナン水溶液に、カチオンの異なる塩水溶液を体積比 1:1 で添加した。この各水溶液を 60 °C まで加熱したあと冷却し、ゲル化する様子を観察した。ゲル化は倒置法によって判定した。表 1 は、1.0 wt%の $\kappa$ -カラギーナン水溶液に、各塩水溶液を表中に示した濃度で添加した時のゲル化の様子の違いを示したものである。表中の温度は冷却時にゲル化したときの温度を示す。金属カチオンでは、イオン半径が大きいものがゲル化を促進する傾向が見られた。また、添加濃度 0.02 M の  $\text{KCl}$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を比較すると、アンモニウムイオンのゲル化能が非常に高いことが分かる。0.1 M 以上のアンモニウムイオンを添加すると、表の下部に示したように、カラゲナンに滴下すると同時にゲルを形成し、温度を上げてもゾルにならなかった。イオン半径に着目すると、金属塩でゲル化しやすい  $\text{K}^+ \cdot \text{Rb}^+$  と  $\text{NH}_4^+$  は 0.133 nm から 0.148 nm とほぼ近い値をとる。よってこの程度の大きさを持つカチオンがゲル化を促進すると考えられる。また全ての場合で K 型の方が Na 型よりもゲル化しやすかった。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  では添加濃度が 0.1 M 以上になると、K 型では透明、Na 型では白濁のゲルができた。これは Na 型ではゲル中に数百ナノメートルオーダー以上の凝集構造が形成されていることを示唆している。以上から、ゲル化に影響を及ぼすのは添加塩だけでなく、カラギーナン自身から解離した対イオンにも強く依存することが分かる。

## 研究成果

多糖類電解質の $\kappa$ -カラギーナンのゲル化におけるカチオンについて以下のことが明らかになった。

$\text{Na}^+$ は少量の添加ではゲル化を抑制、多量に添加することでゲル化を促進する。  
 $\text{Li}^+$ は  $\text{K}^+$ との混合系について  $\text{K}^+$ の濃度が低い時にゲル化を促進する効果がみられる。  
ゲル化を促進するカチオンはそのサイズが 0.133~0.148nm 程度の  $\text{K}^+ \cdot \text{Rb}^+$  と  $\text{NH}_4^+$  である。  
ゲル化についてはカラギーナン自身から解離した対イオンにも強く依存する。

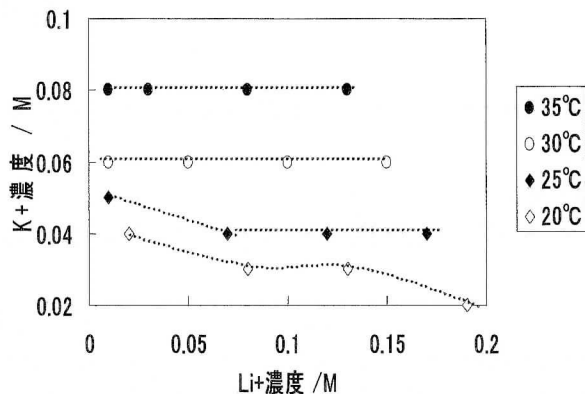


図 1 添加  $\text{K}^+ \cdot \text{Li}^+$ 各濃度におけるカラゲナン水溶液の冷却時のゲル化温度： $\kappa$ -カラゲナン濃度 0.5wt%，添加塩  $\text{K}^+ \cdot \text{Li}^+$ 。

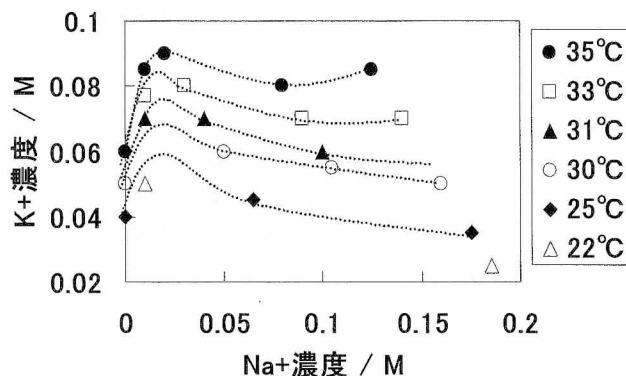


図 2 添加  $\text{K}^+ \cdot \text{Na}^+$ 各濃度におけるカラゲナン水溶液の冷却時のゲル化温度： $\kappa$ -カラゲナン濃度 0.5wt%，添加塩  $\text{K}^+ \cdot \text{Na}^+$ 。

表 1. 各種塩添加時のゲル化点とゲルの様子：カラギーナン濃度 1.0 wt%

添加塩	カラギーナン型	
	K型	Na型
塩なし	×	×
0.1M-LiCl	透明 10°C	×
0.1M-NaCl	透明 15°C	×
0.02M-KCl	×	
0.1M-KCl	透明 45°C	透明 45°C
0.1M-RbCl	透明 45°C	透明 45°C
0.02M-NH <sub>4</sub> Cl	透明 40°C	透明 35°C
0.1M-NH <sub>4</sub> Cl	透明 ※	白濁 ※

×:ゲル化しなかった ※:カラゲナンに塩溶液を滴下した瞬間に滴下した部分がゲルになり、全体が均一に混じりあわず、温度を 80 °C 近くまで上げてもゾルにならなかった。